

Title	3d遷移金属化合物の強磁性-反強磁性転移
Author(s)	和田, 裕文
Citation	物性研究 (1994), 62(6): 717-731
Issue Date	1994-09-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/95379
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

3 d 遷移金属化合物の強磁性－反強磁性転移^{*)}

京都大学工学部 和田裕文

(1994 年 8 月 23 日受理)

1. はじめに

3 d 遷移金属化合物のなかには、ある温度で強磁性と反強磁性の間で一次転移を起こすものがある。このような強磁性－反強磁性間の転移は最初 FeRh で見いだされたが、その後いくつかの擬二元系化合物も同様の相転移を示すことが明らかになってきた。特に 1980 年代にはいつてから新しい物質が続々と発見されたが、この研究では我が国の研究者の寄与も小さくない。現在、諸物性の測定が世界各地で活発に行われている。これらの化合物の磁性については鹿又と金子による詳しい解説がある¹⁾。この種の転移は温度上昇に伴って反強磁性から強磁性へと転移する場合（以下 AF-F 転移という）と逆に強磁性から反強磁性へ転移する場合（F-AF 転移）に大別される。前者の代表例は FeRh²⁾、Mn₃GaC³⁾、Ce(Fe_{1-x}Co_x)₂⁴⁾であり、後者には Hf_{1-y}Ta_yFe₂⁵⁾や Mn_{3-x}Ni_xB₄⁶⁾、高圧下の Fe₂P⁷⁾などがある。

このような強磁性－反強磁性間の相転移の起源についてはすでにいくつかのモデルや理論が提唱されている。初期に提唱された Kittel の交換反転モデル⁸⁾はほとんどの場合否定された。守谷と宇佐美⁹⁾はスピンの揺らぎの理論によって AF-F 転移や F-AF 転移が可能であることを示した。また最近では第 1 原理からのバンド計算の立場から AF-F 転移を議論したものもある¹⁰⁾。

有限温度における強磁性－反強磁性間の相転移を調べるには熱的測定が重要である。われわれはこれまで AF-F 転移や F-AF 転移を示す物質について比熱や電気抵抗の測定を行ってきた。その結果、これらの物性が AF-F 転移と F-AF 転移ではかなり異なることが明らかになってきた^{11,12)}。本稿ではそれらの結果を紹介するとともに、AF-F 転移と F-AF 転移の起源に対するわれわれの考えについても述べる。なお研究対象として選んだ物質は AF-F 転移を示す Ce(Fe_{1-x}Co_x)₂と F-AF 転移を示す Hf_{1-y}Ta_yFe₂である。これらはいずれもラーベス相化合物とよばれる金属間化合物であり、両系ともに x や y を変化させることによって F 相、AF 相のいずれもを低温まで安定化させることができるので基底状態の違いを調べるのに適している。前者は立方晶で Fe 原子のサイトが 1 つであるのに対し、後者は六方晶で Fe は 2 つのサイト（2a と 6h）を持っていることが特徴である。

2. AF-F 転移を示す Ce(Fe_{1-x}Co_x)₂の熱的性質

CeFe₂は $T_C = 230$ K の強磁性体であるが、Fe を Al や Co で置換すると低温で反強磁性状態が安定となり、AF-F 転移を起こす。図 1 に Ce(Fe_{1-x}Co_x)₂の磁気状態図を示す⁴⁾。0.04 < x < 0.3 の組成範囲で AF 相が現れるが、その全域にわたって高温相は F 相である。AF 相の磁気構造

^{*)} 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

は中性子回折によって決定されており, Fe の磁気モーメントは (111) 面内で強磁性的に結合し, 面間で反強磁性になる磁気構造を持つ¹³⁾. Fe の磁気モーメントは AF 相で約 $1\mu_B$ である. この Fe の磁気モーメントは F 相になってもほとんど変化しない. 例えばメスバウアー効果によって得られた内部磁場の温度依存性をみても, AF-F 転移温度 ($= T_0$) において顕著な変化は認められない¹⁴⁾.

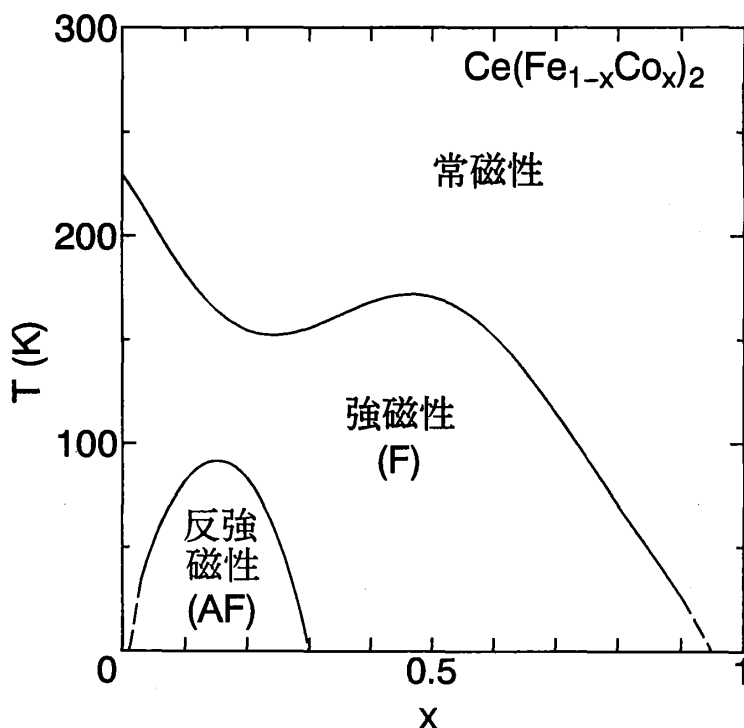


図 1. $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の磁気状態図⁴⁾.

F 相と AF 相の電子状態の違いを調べるために電子比熱係数 γ の組成変化を求めた¹⁵⁾. その結果を図 2 に示す. 一見複雑な組成変化を示しているように見えるが, これらの結果は F 相安定領域である $x = 0$ と $x \geq 0.3$ だけに着目すれば γ は $x = 0.2 \sim 0.3$ 付近に極大値を持つような組成変化をし, $0.1 \leq x \leq 0.2$ では AF 相が出現するために γ が小さくなっているものと解釈される. すなわちこの系では $\gamma^{AF} < \gamma^F$ である. 素朴なバンド理論で考えると反強磁性が出現すれば格子が 2 倍周期になるためにエネルギーギャップができ, そのために AF 相のフェルミエネルギーでの状態密度は F 相のそれよりも小さくなることが期待される. FeRh ではこのために $\gamma^{AF} < \gamma^F$ になるといわれているが¹⁶⁾, $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ でも同じことが起こっていると考えられる. なお, $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の γ は他のラーベス相化合物と較べてかなり大きい, これは Ce の 4f バンドが混成するため, 常磁性の CeFe_2 のバンド計算でもここに示した程度の電子比熱係数を与え

ており¹⁷⁾, γ はフェルミレベルの状態密度を反映していると考えてよい.

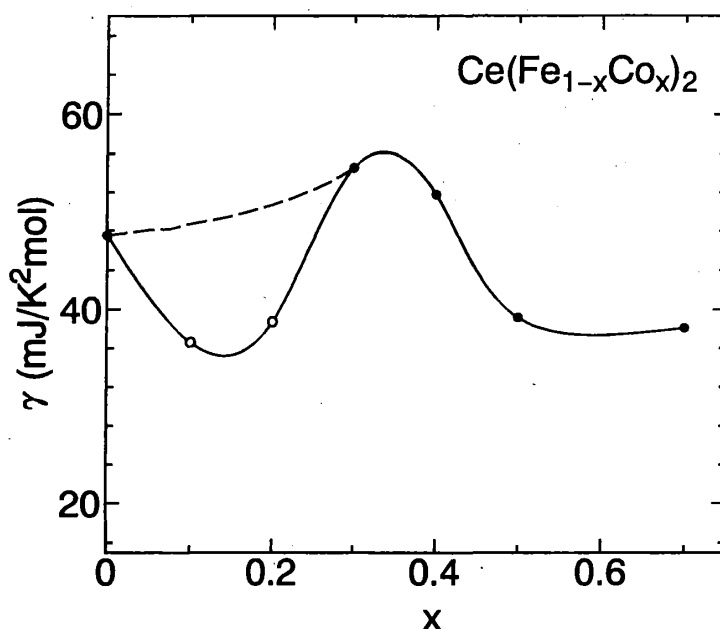


図2. $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の電子比熱係数 γ の組成変化¹⁵⁾. 黒丸は強磁性相, 白丸は反強磁性相であることを表す. 実線は測定点を結んだもの, 破線は強磁性相のデータを結んだものである.

図3に $x = 0.1$ の室温までの比熱の測定結果を示す¹¹⁾. $T_0 = 81\text{K}$ と $T_C = 180\text{K}$ に比熱の異常が観測された. 前者はシャープな一次転移で AF-F 転移に対応しており, 後者は二次転移的で F 相から常磁性相への転移を示している. 一次転移点近傍のエントロピーは図3の挿入図に示すような温度変化を示し, これから AF-F 転移に伴うエントロピー変化 ΔS_{AF-F} は 1.2J/Kmol であると結論される. ここで ΔS_{AF-F} の起源について考えてみよう. 一般に ΔS_{AF-F} は比熱と同じように格子のエントロピー変化 (ΔS_l), 磁気秩序のエントロピー変化 (ΔS_m) および電子のエントロピー変化 (ΔS_e) の和で表される. すなわち,

$$\Delta S_{AF-F} = \Delta S_l + \Delta S_e + \Delta S_m \quad (1)$$

このうち ΔS_l はほとんど寄与しない. これは一次転移点前後の比熱は AF-F 転移を起こさない $\text{CeFe}_2 (x = 0)$ と実験誤差の範囲で一致することと, 低温比熱測定から求められるデバイ温度の組成変化が F 相と AF 相でほとんど変わらないことから結論される. ΔS_m については遍歴電子系の場合簡単な表式がない. しかしながらこの系では ΔS_m が大きな値を持つとは考えにくい.

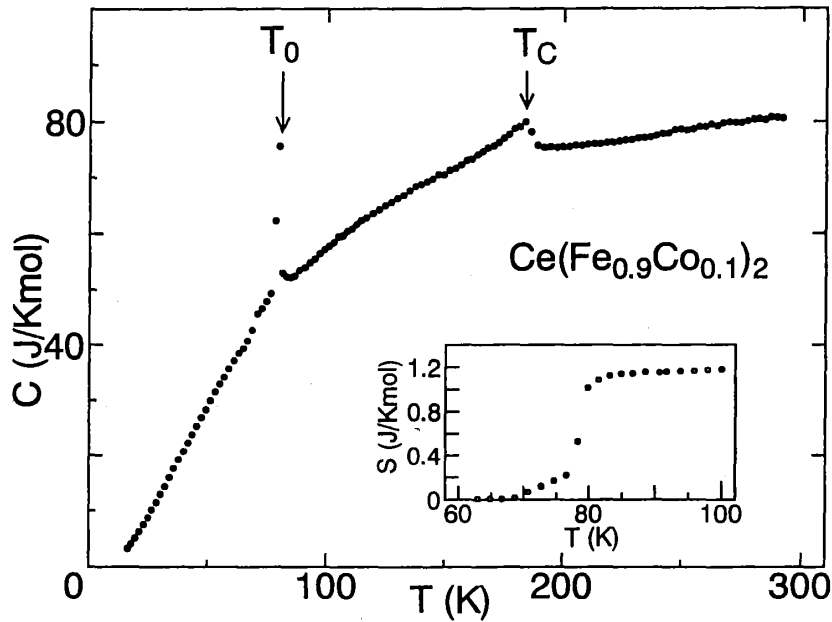


図3. $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2$ の比熱曲線¹¹⁾. T_0 はAF-F 転移点を, T_C は強磁性から常磁性への転移点を表す. 挿入図は T_0 近傍のAF-F 転移のエントロピーの温度変化.

というのは, 磁気比熱は分子場近似では磁化 (AF 相では副格子磁化) の温度変化を反映するが, $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ では先に述べたように内部磁場は T_0 で異常はみられずスムーズな温度変化をするので, 磁気比熱が T_0 で余分な変化を示しているとは思えないからである. すなわち ΔS_m もほとんどゼロである. 一方, ΔS_e は明らかに存在する. それは実験結果が $\gamma^{AF} < \gamma^F$ であることを示しているからである. 電子比熱 (C_e) によるエントロピー変化は

$$\Delta S_e = \int_0^{T_0} \frac{C_e^F - C_e^{AF}}{T} dT = \int_0^{T_0} (\gamma^F - \gamma^{AF}) dT = (\gamma^F - \gamma^{AF}) T_0 \quad (2)$$

であるので, この値を定量的に評価してみる. $x = 0.1$ の場合, $T_0 = 80.8\text{K}$ と $\gamma^{AF} = 36.6\text{ mJ/K}^2\text{mol}$ は実験から求められるが, γ^F については値が得られない. そこで $x = 0$ と $x \geq 0.3$ の組成変化から内挿すると γ^F は $50\text{ mJ/K}^2\text{mol}$ 程度はありそうである. これらの値を (2) 式に代入すると $\Delta S_e = 1.08\text{ J/Kmol}$ となる. この値は実測の $\Delta S_{AF-F} = 1.2\text{ J/Kmol}$ にほとんど一致している. 同様なことは $x = 0.2$ についても確認されている. これらのことから考えると, AF-F 転移を示す $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の一次転移のエントロピーはほとんど電子系のエネルギーバンドの変化によるものであるといえる. 実はこのことは以前 Tu らによって AF-F 転移を示す FeRh で提唱されていた¹⁶⁾. この問題はその後バンド計算によってさらに議論されたが, 計算法の違いにより上の描像を支持する結果^{18,19)}と支持しない結果¹⁰⁾が得られており, 結論には至っていない

い。しかし今回同様の AF-F 転移を起こす $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ でも同じような結果が得られたことから、もう一度見直す必要があるのではないかと考えられる。バンド計算による研究の一層の発展を望みたい。

上記のモデルを熱力学的にもう少し吟味してみる。系の自由エネルギー G は次のように表される。

$$G^i(T, H) = U^i - TS^i - M^i H = U^i(0, 0) + \int_0^T C^i(T, H) dT - T \int_0^T \frac{C^i(T, H)}{T} dT - M^i(T, H) H \quad (3)$$

ここで i は F 相または AF 相を表し、 U は内部エネルギー、 M は磁化、 H は磁場である。 $x = 0.1$ の場合、基底状態は AF 相であるから $U^{AF}(0, 0) < U^F(0, 0)$ が成立する。 $T = T_0$ では AF 相と F 相の自由エネルギーは等しい。この結果から次式が得られる。

$$U^F(0, 0) - U^{AF}(0, 0) + \int_0^{T_0} \{C^F(T, 0) - C^{AF}(T, 0)\} dT - T_0 \int_0^{T_0} \frac{\{C^F(T, 0) - C^{AF}(T, 0)\}}{T} dT = 0 \quad (4)$$

ここで上の議論から導かれるように、F 相と AF 相の比熱の差は電子比熱だけであると仮定する。すなわち、

$$C^F(T, 0) - C^{AF}(T, 0) = (\gamma^F - \gamma^{AF})T \quad (5)$$

この式を (4) に代入することにより次式を得る。

$$\Delta U_0 \equiv U^F(0, 0) - U^{AF}(0, 0) = \frac{1}{2}(\gamma^F - \gamma^{AF})T_0^2 \quad (6)$$

この式は $\gamma^F > \gamma^{AF}$ であることを示しているが、これは実験結果と一致している。ところで AF-F 転移を示す物質は一般に AF 相で強い磁場を印加することにより、F 相へとメタ磁性転移を起こすことが知られている。メタ磁性転移を起こす磁場を H_0 とすると、 $G^F(0, H_0) = G^{AF}(0, H_0)$ である。これを整理すると

$$\Delta U_0 = \Delta M(0, H_0) H_0 \quad (7)$$

という式が得られる。ここで $\Delta M(0, H_0) = M^F(0, H_0) - M^{AF}(0, H_0)$ である。(6) と (7) から

$$H_0 = \frac{(\gamma^F - \gamma^{AF})T_0^2}{2\Delta M(0, H_0)} \quad (8)$$

が導かれ、 H_0 は T_0 や γ と関係していることがわかる。4.2K で測定した $x = 0.1$ の磁化曲線を図 4 に示す。メタ磁性転移はヒステリシスを伴っているが平均の転移磁場 H_0 は 5.6T である。一

方(8)式の右辺に図4から求められる $\Delta M(0, H_0) = 11340 \text{ emu/mol}$ と T_0 , γ^F , γ^{AF} として上で用いた値を代入すると $H_0 = 3.9 \text{ T}$ となり, まずまずの一致が得られる. また, 転移磁場 H_0 の温度変化は $G^F(T, H_0) = G^{AF}(T, H_0)$ から求められる. ここで $C^i(T, H) \simeq C^i(T, 0)$ と近似すると, (6), (7)式を使って,

$$H_0(T) = \frac{\Delta M(0, H_0)}{\Delta M(T, H_0)} H_0(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right\} \quad (9)$$

となる. T_0 近傍では $\Delta M(T, H_0)$ はほとんど温度変化しないので, H_0 は T^2 の温度依存性を示すことが期待される. 図5に $x = 0.2$ に対する実験結果²⁰⁾とそれを T^2 でフィットした曲線を示すが, T_0 付近での一致は満足のものである. このように熱力学的な物理量は強磁性と反強磁性の比熱の差が電子比熱によるものと考えてることによって定量的にも説明される.

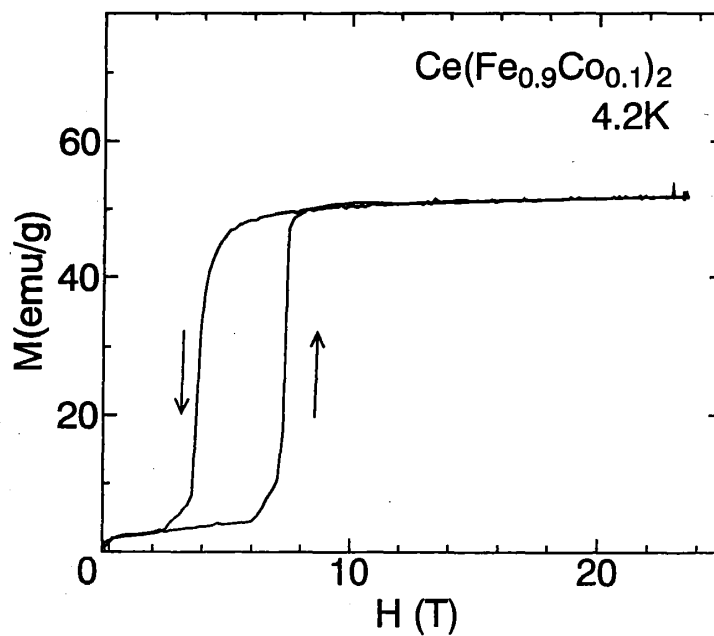


図4. $\text{Ce}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2$ の4.2Kにおける磁化曲線¹¹⁾.

以上の結果から、AF-F 転移には電子系のバンド構造の差が重要な役割を果たしていると考えられる。もちろん AF 相が常磁性相に転移する前に F 相が出現する原因は F 相と常磁性相の自由エネルギーを比較しなければならないが、すくなくともこの系で F 相が AF 相よりも高温で現れる理由は F 相の電子系のエントロピーのほうが大きいためであるといえる。

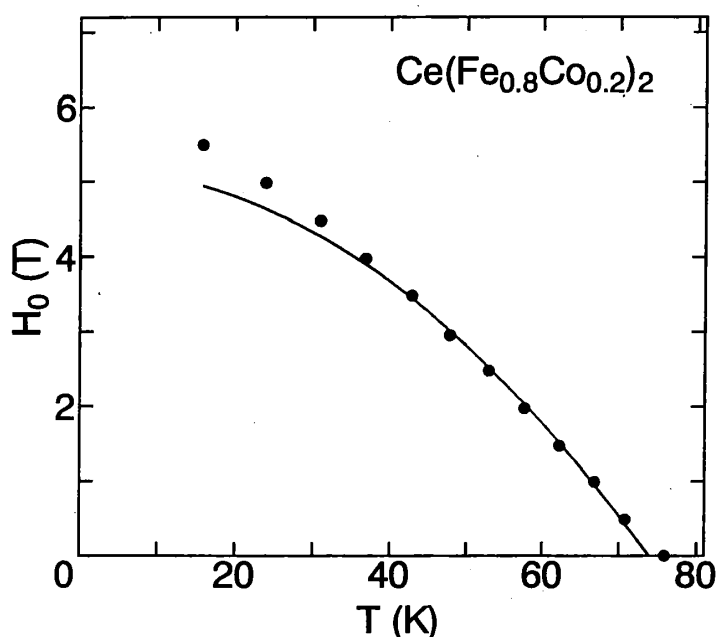


図5. $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の H_0 の温度変化²⁰⁾.
実線は $1 - (T/T_0)^2$ でフィットした結果を表す.

3. F-AF 転移を示す $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の熱的性質

$\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ は西原と山口によって見いだされた F-AF 転移物質である⁵⁾. 図6にこの系の磁気状態図を示す. HfFe_2 は $T_C = 600\text{K}$ の強磁性体であるが, Ta を添加することによって T_C は急速に低下する. y が 0.3 以上になると AF 相が安定になり, その境界の狭い組成範囲 $0.15 \leq y < 0.25$ で F-AF 転移を起こす. 図7に $y = 0.2$ の場合の磁化温度曲線を示す. F 相は T_0 で AF 相へと転移するがこの相転移は格子定数の不連続を伴った一次転移である. この系では F 相と AF 相の間で磁気モーメントに大きな変化がある. 先にも述べたように六方晶ラーベス相構造では Fe のサイトは 2 つあり, それぞれ 6h, 2a と呼ばれ, その数の比は 3:1 である.

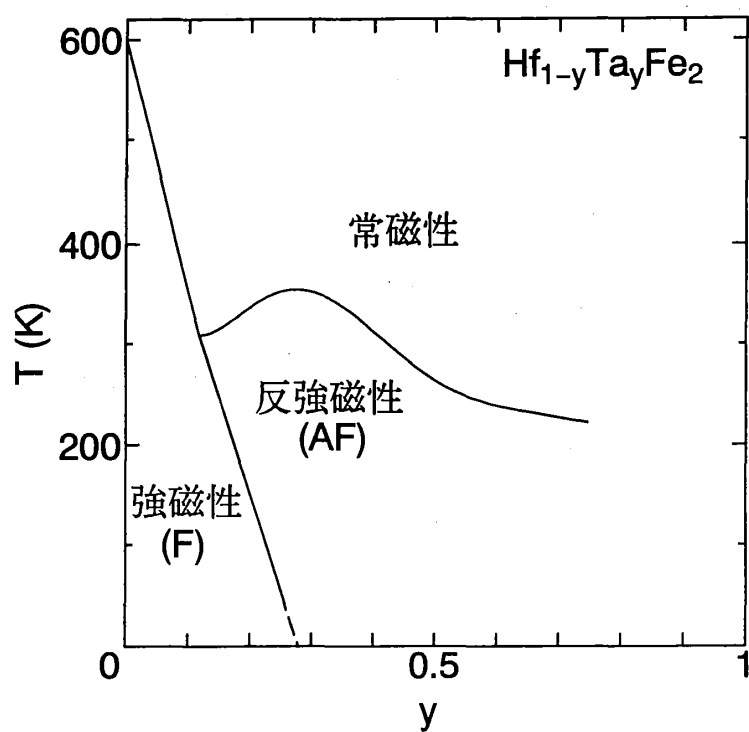


図 6. $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の磁気状態図⁵⁾.

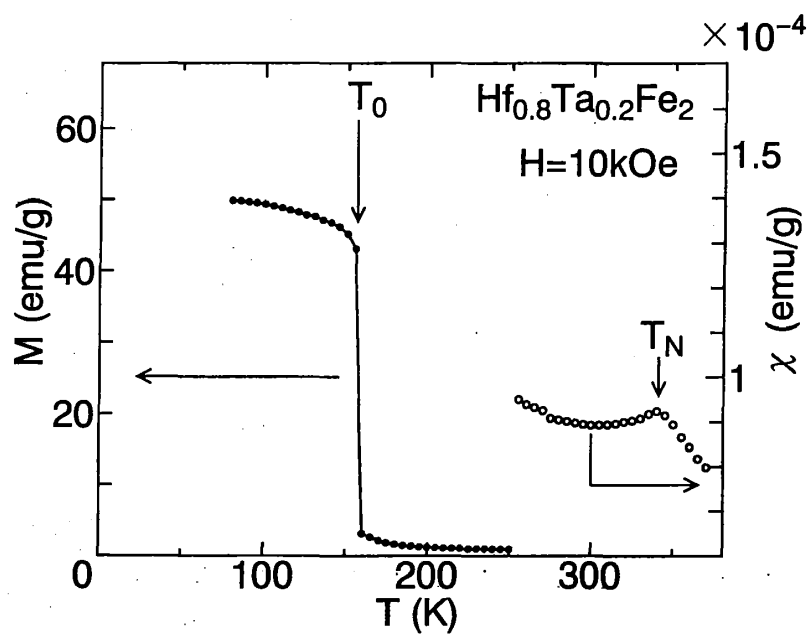


図 7. $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$ の磁化および磁化率の温度依存性.

メスバウアースペクトルの解析によると、F相では6h, 2aの両サイトのFe原子ともに $1\mu_B$ の磁気モーメントを持つ。ところがAF相になると6hサイトのFeは $0.7\mu_B$ 程度になり、2aサイトのFeに至ってはモーメントを失って非磁性になる⁵⁾。2aサイトのFeが磁気モーメントを持たないのはAF構造の特殊性による。図8にこの系の結晶構造とAF相の磁気構造を模式的に示す。ここで6hと2aのサイトはc軸方向に交互に現れ、AF相では6hサイトのFeの磁気モーメントはc面内で強磁性的に配列し、6hサイトの面間で反強磁性的に結合している。上下6つの6hサイトの磁気モーメントに囲まれた2aサイトのFeは受ける分子場がちょうどキャンセルするために、磁気モーメントを失ってしまう。このようなAF構造は他の六方晶ラーベス相化合物（たとえば TiFe_2 ）などにも見られる²¹⁾。

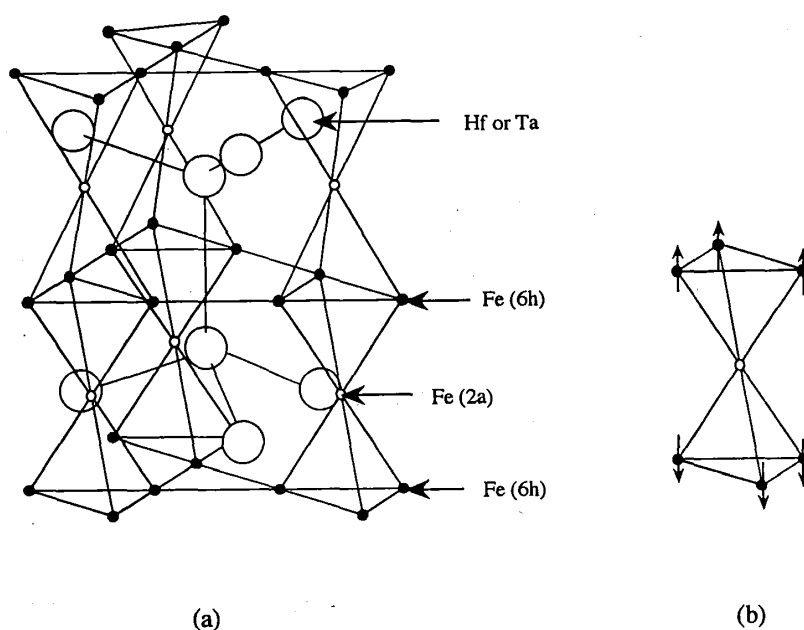


図8. (a) $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の結晶構造と (b) 反強磁性状態の磁気構造。

まずこの系の電子比熱係数の組成変化を調べたところ、図9のような結果が得られた¹²⁾。この結果からすぐわかることは、この系では $\gamma^F < \gamma^{AF}$ であり、しかも γ^{AF} は γ^F の2倍程度大きい。これは前章のAF-F転移を示す物質と大きく異なる点であり、単純なバンド理論では説明できない。もっともこの系ではAF相で非磁性のサイトがあるのでその効果も考慮しなければならない。幸いなことにこの結晶構造におけるF相とAF相のバンド計算は浅野と石田によって TiFe_2 に対して行われている²²⁾。ここでTiはHfと周期律表では同族であるので、 HfFe_2 の状態密度も同じようなものであると考えられる。彼らの求めた状態密度曲線からフェルミレベ

ルでの値を読みとると, γ は F 相で $9\text{mJ/K}^2\text{mol}$, AF 相で $6\text{mJ/K}^2\text{mol}$ 程度である. 実験値は $\text{HfFe}_2(y=0)$ で $10\text{mJ/K}^2\text{mol}$ であるので, F 相についてはバンド計算から得られる値とよく一致している. それに対して AF 相では実験値は $35\text{mJ/K}^2\text{mol}$ 以上あり, この値はバンド計算のそれより 5~6 倍は大きい.

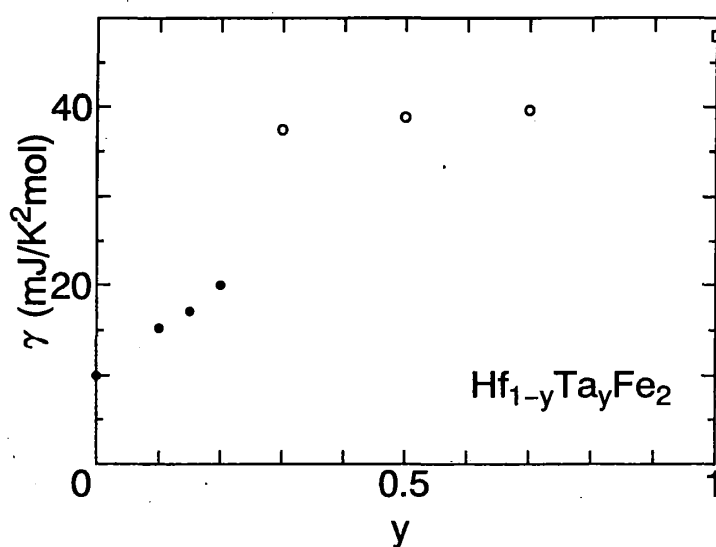


図9. $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の電子比熱係数 γ の組成変化¹²⁾.
黒丸は強磁性相, 白丸は反強磁性相, 白四角は常磁性相であることを表す.

遍歴電子磁性体ではスピンの揺らぎが大きいとき, 電子比熱係数がエンハンスされることはよく知られている. したがってこの系の AF 相はスピンの揺らぎが大きい可能性がある. そこで次に電気抵抗の温度変化を調べた¹²⁾. スピンの揺らぎの大きな系では, 電気抵抗は低温で T^2 に比例して変化し, その係数が大きいことが特徴である. 図10に低温での抵抗率 ρ を T^2 に対してプロットした図を示す. ここでは残留抵抗は差し引いてある. F, AF 相を問わず ρ は $T < 40\text{K}$ 以下で T^2 に比例する. その係数 A を組成依存性を図11に示す. γ と同様に A も反強磁性領域で大きな値を示していることがわかる.

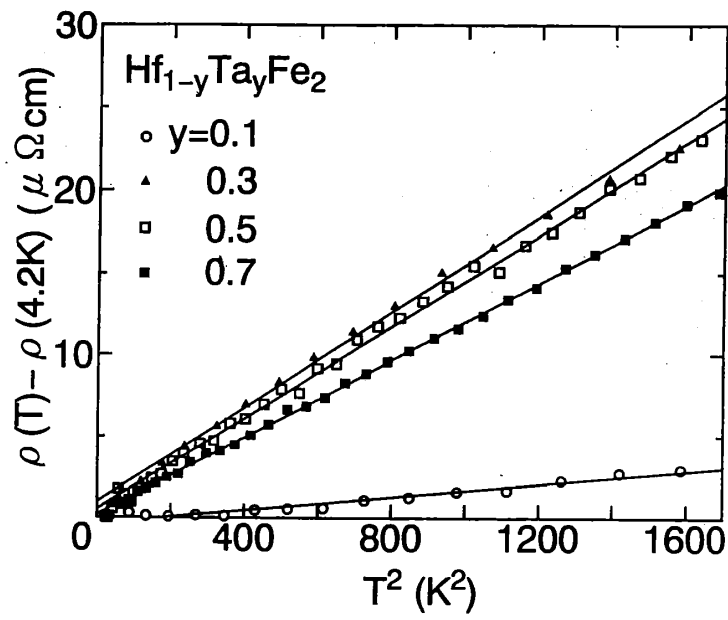


図10. $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の抵抗率 ρ 対 T^2 プロット¹²⁾.

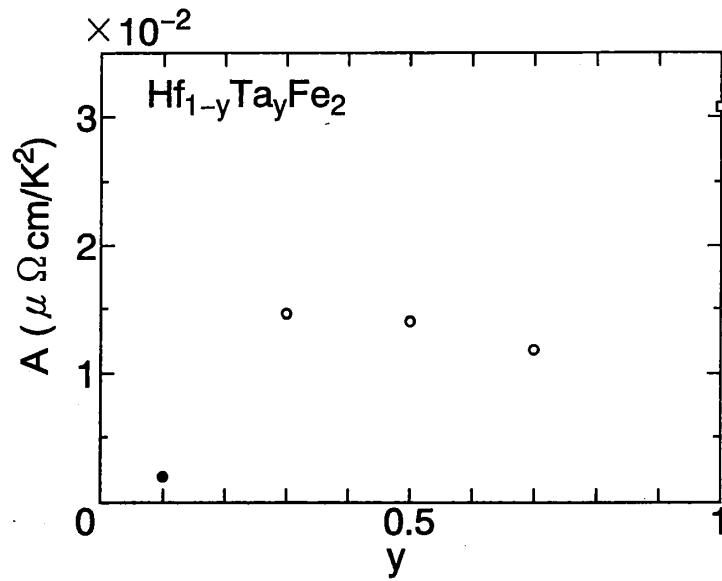


図11. $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の ρ の T^2 依存性の係数 A の組成変化¹²⁾.
黒丸は強磁性相, 白丸は反強磁性相, 白四角は常磁性相である.

ところでこのスピンの揺らぎの大きな系では γ と A の間には相関がある。Kadowaki と Woods は重い電子系において経験的に $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{K mol} / \text{mJ})^2$ が成立していることを見いだした²³⁾。この関係はスピンの揺らぎの大きな 3d 電子系でも成立する。図 1 2 に大きなスピンの揺らぎを示すラーベス相化合物の A と γ を対数スケールでプロットしたものを示す。図の直線が Kadowaki-Woods の関係式であるが、 $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ を含めてこれらの化合物でも、重い電子系と同様に $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{K mol} / \text{mJ})^2$ が成り立っていることがわかる。詳細は略するが、この関係式はスピンの揺らぎが局所的な場合は導かれる。より詳しいことについては文献 12 を参照されたい。

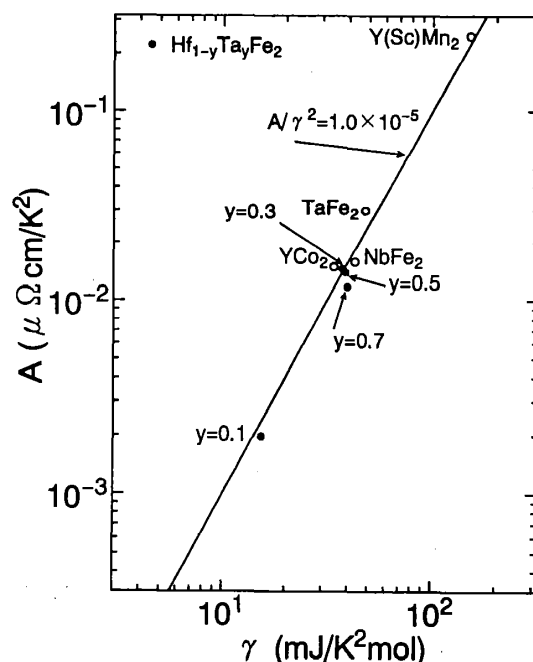


図 1 2. 大きなスピンの揺らぎを示すラーベス相化合物の対プロット¹²⁾.
実線は Kadowaki-Woods の関係式 $A/\gamma^2 = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}(\text{K mol} / \text{mJ})^2$ を表す²³⁾.

これらの結果は AF 相はスピンの揺らぎが大きいことを示唆している。ではなぜこの系の AF 相は大きなスピンの揺らぎを示すのだろうか。これに対してわれわれは AF 相の非磁性サイトがスピンの揺らぎに重要な役割を果たしていると考えている。すでに述べたように、AF 相では 2a サイトの Fe は周りの 6h サイトからの分子場がキャンセルしているために磁気モーメントを失っている。別の言葉でいえば、2a サイトの Fe は磁氣的にフラストレートした状態にある。しかし温度が上昇すると周りの 6h サイトの磁気モーメントが熱的に揺らぎはじめるので、その結果 2a サイトには時間的に揺動する磁場がかかるであろう。この動的な分子場により、有限温度では大きなスピンの揺らぎが 2a サイトに発生するものと考えられる。先の A と γ の関

係で Kadowaki-Woods の式がスピンの揺らぎが局所的であるときに成立すると述べたが、この系ではスピンの揺らぎはまさに 2a サイトに局在していると考えられる。

このことから考えると、 T_0 での F-AF 転移で 2a サイトの磁気モーメントは完全に消失してしまっているわけではなく、大きなスピンの揺らぎが発生しているものと思われる。図 1 3 に $y = 0.2$ の比熱曲線を示す¹²⁾。 $T_0 = 140\text{K}$ の鋭いピークが F-AF 転移であり、360K の幅の広いピークは AF 相から常磁性相への相転移である。F-AF 転移に伴うエントロピー変化 ΔS_{F-AF} は図 1 3 の挿入図に示してあるように、 1.2J/Kmol であった。再びこのエントロピーの起源について考える。格子のエントロピー変化 ΔS_l は $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ と同様にデバイ温度が組成によってあまり変化しないことからほとんど寄与していない。電子系のエントロピー変化 ΔS_e は実験から評価することが難しい。なぜなら実験で得られる γ^{AF} はスピンの揺らぎによってエンハンスされており、フェルミレベルの状態密度だけを反映しているわけではないからである。

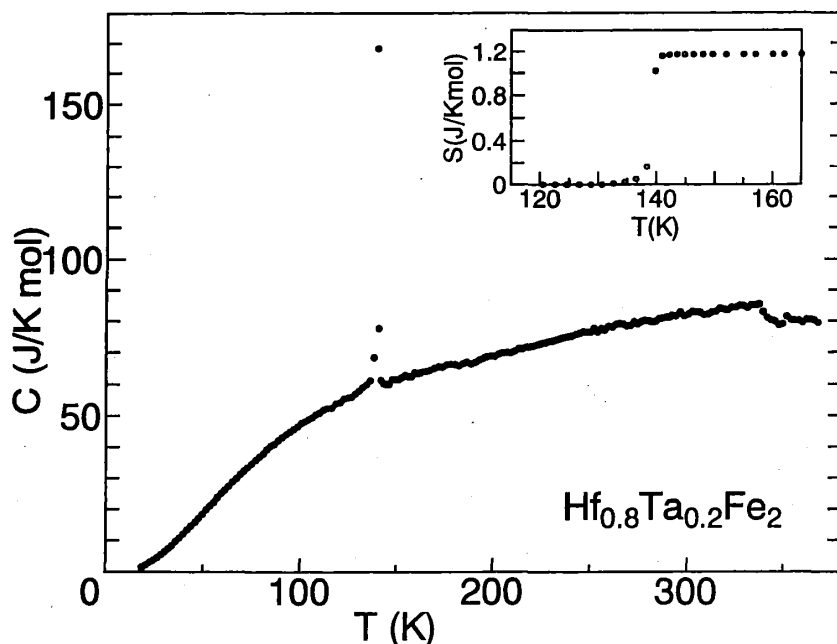


図 1 3. $\text{Hf}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{Fe}_2$ の比熱曲線¹²⁾. 挿入図は T_0 近傍の F-AF 転移のエントロピーの温度変化。

しかし TiFe_2 のバンド計算の結果を用いて推定すると、 $\Delta S_e = -0.4\text{J/Kmol}$ となり、むしろマイナスの小さな寄与をしていることになる。一方、この転移では 2a サイトの磁気モーメントが消失して、大きなスピンの揺らぎが発生するから磁気エントロピーの変化 ΔS_m が重要な役割をはたしていると考えられる。残念ながら ΔS_m を評価することはできないが、次の点には注目できる。AF 相のスピンの揺らぎが温度 T_0 では完全に飽和しているとすれば、これは局在モーメ

ントモデルに相当する。すなわち F 相で持っていた 2a サイトの磁気モーメントが T_0 で常磁性的になり、方向がばらばらになるのでそれに対応するエントロピーは $\frac{1}{2}R\ln(2s+1)$ である。ここで R はガス定数、 s はスピン量子数で、係数 $\frac{1}{2}$ は 1 化学式当たりの 2a サイトの Fe 原子の比率である。F 相での磁気モーメントが $1\mu_B$ であることから $s = \frac{1}{2}$ を入れると、このエントロピーは 2.88J/Kmol となり、これは ΔS_{F-AF} の 2 倍程度である。このことから考えて T_0 での 2a サイトのスピン揺らぎは飽和には達していないものの、かなり大きいものであるといえよう。

以上のことから、 $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の F-AF 転移では 2a サイトのスピン揺らぎが重要な役割を果たしていることが明らかになった。すなわちこの系で AF 相の方が高温相になるのは、AF 相の方がスピン揺らぎによってエントロピーが高いためであるといえる。このスピン揺らぎの原因として、磁気構造がフラストレイティブになっていることが挙げられる。これらのことが他の F-AF 転移を示す物質にも共通であるのかどうかは興味深いところであるが、現在のところは明らかではない。ただ、 $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{B}_4$ では母体の Mn_3B_4 は反強磁性を示すが、この AF 構造にも非磁性 Mn のサイトが存在することが中性子回折によって明らかにされていることは注目される²⁴⁾。F-AF 転移を非磁性サイトのスピン揺らぎの立場から考えることは重要であると思われ、今後の進展が望まれる。

4. おわりに

本稿では $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2$ の AF-F 転移と $\text{Hf}_{1-y}\text{Ta}_y\text{Fe}_2$ の F-AF 転移の違いについて熱的な性質の立場から議論した。われわれの考えでは、前者は F, AF 相のバンド構造の差が重要であり、後者では AF 相のスピン揺らぎが大事であるというものである。もちろんすべての強磁性-反強磁性間の転移がこのような単純な考え方で整理できるとは思わないが、ひとつの見方として述べさせていただいた。読者の方のご批判をいただければ幸甚である。ここで扱った F 相、AF 相はいずれもコリニアーな構造を持つものであるが、F-AF 転移の中にはインコメンシュレートな構造を含むものもあり²⁵⁾、最近では U 化合物にも見いだされている²⁶⁾。これらの場合は交換相互作用の競合が重要であるとの指摘がなされている。それらとの相関も含め今後強磁性-反強磁性間の相転移の研究がいつそう進むことを期待したい。

本稿をまとめるにあたり、いろいろ議論していただいた京都大学工学部の志賀正幸教授に深く感謝します。また研究協力者である西郡正人（現東芝）、嶋村直基（現 IBM）両氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 鹿又 武, 金子武次郎: 日本金属学会報 **29** (1990) 159; **31** (1992) 220.
- 2) J.S.Kouvel and C.C.Hartelius: J. Appl. Phys. Suppl. **33** (1962) 1343.

- 3) J.P.Bouchaud, R.Fruchart, R.Pauthenet, M.Guillot, H.Bartholin and F.Chaissé: *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 971.
- 4) A.K.Rastogi and A.P.Murani: *Proc. 5th Int. Conf. on Valence Fluctuations, Bangalore, 1986* (Plenum, New York, 1987) p.437.
- 5) Y.Nishihara and Y.Yamaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 1333; **52** (1983) 3630.
- 6) T.Ishii, M.Shimada, M.Koizumi, Y.Nishihara and Y.Yamaguchi: *Solid State Commun.* **47** (1983) 303.
- 7) H.Kadomatsu, M.Isoda, K.Tohma, H.Fujii, T.Okamoto and H.Fujiwara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 2690.
- 8) C.Kittel: *Phys. Rev.* **120** (1960) 335.
- 9) T.Moriya and K.Usami: *Solid State Commun.* **23** (1977) 935.
- 10) V.L.Moruzzi and P.M.Marcus: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 2864.
- 11) H.Wada, M.Nishigori and M.Shiga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 1337.
- 12) H.Wada, N.Shimamura and M.Shiga: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 10221.
- 13) S.J.Kennedy, A.P.Murani, J.K.Cockcroft, S.B.Roy and B.R.Coles: *J. Phys. Condens. Matter* **1** (1989) 629.
- 14) R.G.Pillay, A.K.Grover, V.Balasubramanian, A.K.Rastogi and P.N.Tandon: *J. Phys. F* **18** (1988) L63.
- 15) H.Wada, M.Nishigori and M.Shiga: *J. Phys. Condens. Matter* **3** (1991) 2083.
- 16) P.Tu, A.J.Heeger, J.S.Kouvel and J.B.Comly: *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 1368.
- 17) O.Eriksson, L.Nordström, M.S.S.Brooks and B.Johansson: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2523.
- 18) M.A.Khan: *J. Phys. F* **9** (1979) 457.
- 19) C.Koenig: *J. Phys. F* **12** (1982) 1123.
- 20) N.Ali and X.Zhang: *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) L351.
- 21) W.E.Wallace: *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 3857.
- 22) S.Asano and S.Ishida: *J. Phys. F* **18** (1988) 501; *J. Phys. Condens. Matter* **1** (1989) 8501.
- 23) K.Kadowaki and S.B.Woods: *Solid State Commun.* **58** (1986) 507.
- 24) S.Neov and E.Legrand: *phys. stat. sol. (b)* **49** (1972) 589.
- 25) H.Fujii, Y.Uwatoko, K.Motoya, Y.Iti and T.Okamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 2143.
- 26) H.Lin, L.Rebelsky, M.F.Collins, J.D.Garrett and W.J.L.Buyers: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 13232.